

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ONDA, Hironori
 12-1, Ohmiya-cho 2-chome
 Gifu-shi
 Gifu 500-8731
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 16 janvier 2002 (16.01.02)
--

Applicant's or agent's file reference P3P2000043	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/04498	International filing date (day/month/year) 06 juillet 2000 (06.07.00)

1. The following indications appeared on record concerning: <input checked="" type="checkbox"/> the applicant <input checked="" type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative				
Name and Address 1) SANAI, Yasuyuki 2) MATSUZAKI, Hideo 3) KAAI, Michihiro 4) KAYAMORI, Satoshi Toagosei Co., Ltd. Nagoya Research & Development Institute 1-1, Funami-cho Minato-ku, Nagoya-shi Aichi 455-0027 Japan	State of Nationality		State of Residence	
	JP		JP	
	Telephone No.			
	Facsimile No.			
Teleprinter No.				

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: <input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence				
Name and Address 1) SANAI, Yasuyuki 2) MATSUZAKI, Hideo 3) KAAI, Michihiro 4) KAYAMORI, Satoshi Toagosei Co., Ltd. 1-1, Funami-cho Minato-ku Nagoya-shi Aichi 455-0027 Japan	State of Nationality		State of Residence	
	JP		JP	
	Telephone No.			
	Facsimile No.			
Teleprinter No.				

3. Further observations, if necessary:				
4. A copy of this notification has been sent to:				
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority		<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu KUBO Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 06 March 2001 (06.03.01)	To: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/JP00/04498	Applicant's or agent's file reference P3P2000043
International filing date (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
Applicant SANAI, Yasuyuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 December 2000 (15.12.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The international Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer R. Forax
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

E P

U S

P C T

特許協力条約

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	P3P2000043	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/22C)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04498	国際出願日 (日.月.年)	06.07.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 東亜合成株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08F 2/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

C08F 2/22-2/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-3144, A (東亜合成株式会社) 7. 1月. 1987 (07. 01. 97), 特許請求の範囲, 【0013】,(ファミリーなし)	1-11
X	J P, 6-172466, A (大日本インキ化学工業株式会社) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 【0017】,(ファミリーなし)	11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

油科 壮一

4 J 9363



電話番号 03-3581-1101 内線 3456

9T
Translation
10/030721

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P3P2000043	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04498	International filing date (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	Priority date (day/month/year) 12 July 1999 (12.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 2/24		
Applicant	TOAGOSEI CO., LTD.	

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 December 2000 (15.12.00)	Date of completion of this report 27 August 2001 (27.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/04498

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages _____ 1-23 _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____ 2-11 _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19) _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____ 1-2 _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The process for producing an aqueous resin dispersion as the subject matters of claims 1-11 are neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

15T

特許協力条約

PCT

REC'D 18 SEP 2001

WIPO PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 P 3 P 2 0 0 0 0 4 3	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04498	国際出願日 (日.月.年) 06.07.00	優先日 (日.月.年) 12.07.99
国際特許分類 (IPC) Int.C1' C08F2/24		
出願人（氏名又は名称） 東亞合成株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 2 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I 国際予備審査報告の基礎
- II 優先権
- III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV 発明の単一性の欠如
- V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ある種の引用文献
- VII 国際出願の不備
- VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 15.12.00	国際予備審査報告を作成した日 27.08.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉澤 英一  電話番号 03-3581-1101 内線 3493

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17）

出願時の国際出願書類

明細書 第 1-23 ページ、
明細書 第 _____ ページ、
明細書 第 _____ ページ、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 2-11 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 1 項、

出願時に提出されたもの
PCT19条の規定に基づき補正されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
10.05.01 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1-2 ~~等~~図、
図面 第 _____ ページ/図、
図面 第 _____ ページ/図、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、

出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 _____ 項
 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-11 有
請求の範囲 無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1-11 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1-11 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

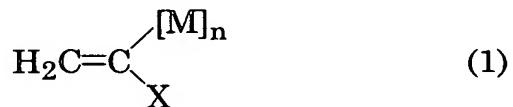
請求の範囲 1-11 に記載された発明の、水性樹脂分散体の製造方法は、国際調査報告で示されたいずれの文献にも記載されておらず、また、当業者により自明なものでもない。

請求の範囲

1. (補正後) 水性樹脂分散体の製造方法であって、

カルボキシル基を有する第1の単量体と疎水性基を有する第2の単量体とを含む単量体混合物を準備する工程と、前記単量体混合物は前記第1の単量体を10～75モル%の割合で含むこと、

前記単量体混合物を180～350℃の温度範囲でラジカル重合させ、末端に下記式(1)に示す構造式で表されるエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーを生成する工程と、



式(1)において、Xは極性基を示し、Mは単量体単位を示し、nは重合度を表す自然数であり、

前記マクロモノマーを中和する工程と、中和されたマクロモノマーは、少なくとも一つの末端にエチレン性不飽和結合を有することと、

前記中和されたマクロモノマーを乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合する工程と
を備える方法。

2. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、前記中和されたマクロモノマーの水溶液を調製する工程と、前記中和されたマクロモノマーの水溶液にビニル単量体を連続的又は間欠的に添加する工程とを含む。

3. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、水を収容した反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を含有する分散液を連続的又は間欠的に添加する工程とを含む。

24/1

4. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を仕込むことにより乳化重合反応を開始する工程を含む。
5. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年1月18日 (18.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/04163 A1

(51) 国際特許分類7:

C08F 2/24

(74) 代理人: 恩田博宣(ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜
県岐阜市大宮町2丁目12番地の1 Gifu (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04498

(22) 国際出願日:

2000年7月6日 (06.07.2000)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:

特願平11/197028 1999年7月12日 (12.07.1999) JP
12-07-99(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東亞合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419
東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐内康之
(SANAI, Yasuyuki) [JP/JP], 松崎英男 (MATSUZAKI,
Hideo) [JP/JP], 河合道弘 (KAWAI, Michihiro) [JP/JP], 柏
森 聰 (KAYAMORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒455-0027 愛
知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会
社 名古屋総合研究所内 Aichi (JP).

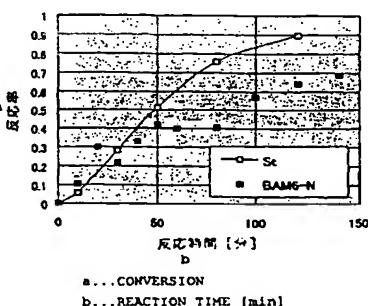
添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AQUEOUS RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性樹脂分散体の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a stable aqueous resin dispersion. A monomer mixture is prepared first which comprises a carboxylated monomer and a hydrophobic monomer and in which the content of the carboxylated monomer is 10 to 75 mol%. This monomer mixture is radical-polymerized at 180 to 350°C to produce a macromonomer, which is neutralized. The macromonomer neutralized has an ethylenically unsaturated bond at an end. The macromonomer neutralized is used as an emulsifying agent to emulsion-polymerize a vinyl monomer in an aqueous medium. Thus, an aqueous resin dispersion in which the resin particles are almost uniform is produced. Even when a solvent is added to this aqueous resin dispersion, the emulsified state is maintained.

WO 01/04163 A1

/続葉有/

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2001年1月18日 (18.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 01/04163 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/24

(74) 代理人: 恩田博宣(ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜
県岐阜市大宮町2丁目12番地の1 Gifu (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/04498 ✓

(22) 国際出願日:

2000年7月6日 (06.07.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:

特願平11/197028 1999年7月12日 (12.07.1999) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東亞合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419
東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐内康之
(SANAI, Yasuyuki) [JP/JP], 松崎英男 (MATSUZAKI,
Hideo) [JP/JP], 河合道弘 (KAAI, Michihiro) [JP/JP], 柏
森 肇 (KAYAMORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒455-0027 愛
知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会
社 名古屋総合研究所内 Aichi (JP).

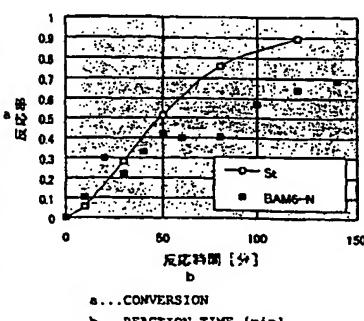
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AQUEOUS RESIN DISPERSION ✓

(54) 発明の名称: 水性樹脂分散体の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a stable aqueous resin dispersion. A monomer mixture is prepared first which comprises a carboxylated monomer and a hydrophobic monomer and in which the content of the carboxylated monomer is 10 to 75 mol%. This monomer mixture is radical-polymerized at 180 to 350°C to produce a macromonomer, which is neutralized. The macromonomer neutralized has an ethylenically unsaturated bond at an end. The macromonomer neutralized is used as an emulsifying agent to emulsion-polymerize a vinyl monomer in an aqueous medium. Thus, an aqueous resin dispersion in which the resin particles are almost uniform is produced. Even when a solvent is added to this aqueous resin dispersion, the emulsified state is maintained.

WO 01/04163 A1



(57) 要約:

安定な水性樹脂分散体の製造方法。その方法では、まず、カルボキシル基を有するカルボキシル単量体と疎水性単量体とを含む単量体混合物を準備する。単量体混合物は10～75モル%のカルボキシル単量体を含む。次に、単量体混合物を180～350°Cでラジカル重合し、マクロモノマーを製造する。同マクロモノマーを中和する。中和されたマクロモノマーは末端にエチレン性不飽和結合を有する。中和されたマクロモノマーを乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合する。これにより、ほぼ均一な水性樹脂分散体が製造される。この水性樹脂分散体に溶剤を添加しても乳化状態は維持される。

明細書

水性樹脂分散体の製造方法

技術分野

本発明は水性樹脂分散体の製造方法に関し、詳しくは、溶剤が共存しても乳化状態を安定に維持できる水性樹脂分散体の製造方法に関する。水性樹脂分散体は例えば、塗料及び粘着剤として好適に使用される。

背景技術

作業環境の改善、安全上の観点から、塗料、コーティング剤、接着剤、成形材、医用材料、電子材料の低溶剤化及び水性化が進められている。しかし、乳化剤を用いた乳化重合によって製造される水性樹脂分散体を用いた無溶剤型の樹脂製品は、乳化剤等を用いずに重合した溶剤型の樹脂製品と比較し、耐水性に劣るという問題がある。

この問題を解決するため、第1の従来技術として、特開平3-76765号公報は乳化剤としてアニオン性の反応性乳化剤の使用を開示している。この反応性乳化剤は他の単量体と共に重合される。得られた共重合体は構成単位として目的の重合体に組込まれる。こうして得られた樹脂製品の耐水性は、低分子乳化剤を用いる乳化重合によって製造される水性樹脂分散体を用いた製品の場合よりも向上する。

従来より、製品の品質及び性能の向上を図るために、水性樹脂分散体には用途に応じた溶剤が添加される。しかしながら、上記公報の反応性乳化剤を使用した樹脂分散体は十分な分散安定性を有していない。そのため、この樹脂分散体に溶剤が添加されると、樹脂が凝集して析出し易いという問題がある。

第2の従来技術として、特表平7-506392号公報は片方の末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの存在する水性媒体中でビニル単量体を重合する方法を開示している。該マクロモノマーは実質的にコバルト等の金属化合物を使用して製造される。従って、得られる重合体はその金属化合物を含有す

る。その金属化合物は着色しやすいため、得られた重合体から金属化合物を除去する工程が必要である。このような除去工程は重合体の生産性を低下させる。また、該マクロモノマーはビニル単量体との重合反応時に連鎖移動剤として作用するため、得られる重合体の分子量は比較的低い。そのため、そのマクロモノマー及び重合体の使用は制限される。

第3の従来技術として、特開平9-3144号公報は中和されたカルボキシル基を有するラジカル重合性マクロモノマーと、エチレン性不飽和モノマーとを水性媒体中で乳化重合させる水性樹脂分散体の製造方法を開示している。該マクロモノマーは末端にメタクリロイル基を有する。該マクロモノマーとエチレン性不飽和モノマーとを重合させる際には乳化剤を使用しないと、重合安定性が不充分となる場合がある。

第4の従来技術として、特開平8-3256号公報は洗浄剤として好適なオリゴマーの製造方法を開示している。このオリゴマーは実質的に酸モノマーの高温重合により製造される。また、特開2000-80288号公報には、実質的に酸モノマーを高温重合させて得られるオリゴマーの存在下で乳化重合を行う水性樹脂分散物の製造方法が記載されている。これらのオリゴマーの乳化力は低いため、乳化重合の乳化剤としては使用が制限される。

発明の開示

本発明の目的は、安定して分散状態に維持される水性樹脂分散体の製造方法を提供することにある。

上記目的を達成するために、本発明の第1の態様は水性樹脂分散体の製造方法を提供する。その方法は、カルボキシル基を有する第1の単量体と疎水性基を有する第2の単量体とを含む単量体混合物を準備する工程と、単量体混合物を180~350℃の温度範囲でラジカル重合させ、マクロモノマーを生成する工程と、マクロモノマーを中和する工程と、中和されたマクロモノマーを乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合する工程とを備える。単量体混合

物は第1の単量体を10～75モル%の割合で含む。中和されたマクロモノマーは、少なくとも一つの末端にエチレン性不飽和結合を有する。

乳化重合工程は、前記中和されたマクロモノマーの水溶液を調製する工程と、前記中和されたマクロモノマーの水溶液にビニル単量体を連続的又は間欠的に添加する工程とを含むことが好ましい。

乳化重合工程は、水を収容した反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を含有する分散液を連続的又は間欠的に添加する工程とを含むことが好ましい。

乳化重合工程は、反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を仕込むことにより乳化重合反応を開始する工程を含むことが好ましい。

乳化重合工程は、中和されたマクロモノマーの水溶液を調製する工程と、中和されたマクロモノマーの水溶液の一部及び水を反応容器に収容する工程と、中和されたマクロモノマーの水溶液の残り及びビニル単量体を連続的又は間欠的に反応容器に添加する工程とを含むことが好ましい。

中和工程では、アンモニア及び沸点が140°C以下の低沸点アミン化合物からなる群から選択される塩基が使用されることが好ましい。

中和されたマクロモノマーの数平均分子量は500～5000であることが好ましい。

乳化重合工程において、前記中和されたマクロモノマーの使用量は前記ビニル単量体100重量部当り0.5～80重量部であることが好ましい。

第1の単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリロキシプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、及びマレイン酸無水物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましい。

第2の単量体は、20°Cにおける水への溶解度が2重量%以下の単量体からなる群から選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましい。

前記マクロモノマーは少なくとも2つの末端にエチレン性不飽和結合を有する

ものを含むことが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例16の測定結果を示すグラフ。

図2は本発明の比較例16の測定結果を示すグラフ。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

中和マクロモノマーの製造

本発明に使用するマクロモノマーの塩基による中和物（中和マクロモノマー）は、マクロモノマー分子鎖の末端に位置するエチレン性不飽和結合と、マクロモノマー分子鎖に結合した少なくとも1種以上の中和されたカルボキシル基とを有する。

中和マクロモノマーは、カルボキシル基を含有した単量体（カルボキシル単量体）と、疎水性単量体とを所定の条件下で共重合させ、得られた共重合体を塩基で中和することにより製造される。この中和マクロモノマーの数平均分子量は500～5000であることが好ましい。

カルボキシル単量体は、分子内にエチレン性不飽和結合とカルボキシル基とを有する。カルボキシル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリロキシプロピオン酸等の不飽和一塩基酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸、マレイン酸無水物等の不飽和酸無水物が使用され得る。アクリル酸は他の各種単量体と共に重合反応を起こしやすいので特に好ましい。

疎水性単量体としては、20°Cにおける水への溶解度が2重量%以下の単量体を示し、例えば、メタクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチル

ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、及び、(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の炭素数が1～22のアルキル基を有するメタアクリル酸エステル及び、炭素数が2～22のアクリル酸エステル、プロピオン酸ビニル、及びスチレンが使用され得る。高い重合度のマクロモノマーが得られるので、アクリル酸エステル類が好ましい。

上記の疎水性单量体以外に、得られるマクロモノマーが界面活性作用を損わない範囲で、親水性单量体もカルボキシル单量体と共に重合させることができる。かかる親水性单量体は、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、酢酸ビニルを含む。

マクロモノマー中のアクリロイル基を有する单量体単位の割合は、全構成单量体単位に対して20重量%以上であることが好ましい。より好ましくは40重量%以上であり、さらに好ましくは、60重量%以上である。

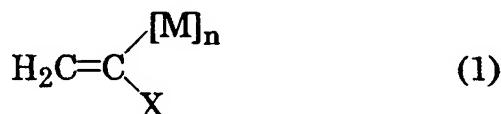
構成单量体単位中のアクリロイル基を有する单量体単位の割合が多いマクロモノマーは、連鎖移動反応を起こしにくく、共重合反応を起こしやすい。すなわち、アクリロイル基を多く有するマクロモノマーはより効率的にビニル单量体と共に重合反応する。そのため、比較的大きな分子量の共重合体やグラフト共重合体を得ることができる。その共重合体は良好な耐水性及び耐久性を備えるため、コーティング材料や塗料として好適に使用される。

2つの末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーは特に好ましい。このマクロモノマーを含有するマクロモノマー混合物とビニル单量体の共重合反応に使用すると、得られる共重合体は、良好な耐水性及び耐久性を備えるため、例えばコーティング材料や塗料として好適に使用される。

マクロモノマーは、ラジカル重合開始剤の存在下、180～350℃でカルボキシル单量体と疎水性单量体との共重合反応により製造される。共重合反応時に

親水性单量体を加えてもよい。

マクロモノマーは、末端に下記式（1）で示すエチレン性不飽和結合を有し、かつ、数平均分子量が500～5000の化合物である。



但し、式（1）において、XはCOOR基、フェニル基、及びヒドロキシアルキル基等の極性基を示す。Rは水素原子又はアルキル基を示す。Mは单量体単位を示す。nは重合度を表す自然数である。

共重合反応に供される全单量体の合計量に対するカルボキシル单量体の割合は10～75モル%であることが好ましく、15～60モル%であることがより好ましい。カルボキシル单量体が10モル%未満の場合は、得られる中和マクロモノマーの乳化剤としての性能は不十分である。また、カルボキシル单量体が75モル%を超える場合も得られる中和マクロモノマーの乳化剤としての性能は不十分になる。全单量体の合計量に対する疎水性单量体の割合は30～95重量%であることが好ましく、50～90重量%であることがより好ましい。その理由は、疎水性单量体の割合が30重量%よりも少ない場合や95重量%を超える場合には、得られる中和マクロモノマーの乳化剤としての性能が不十分になる。

ラジカル重合開始剤として公知の開始剤が使用される。例えば、ラジカル重合開始剤として、過酸化水素、アルキルハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ペーステル、パー-カーボネート、過硫酸、過酸、ケトンパーオキサイド、アゾ系開始剤が使用され得る。90～100°Cの範囲において1～10時間の半減期を有する重合開始剤が好ましい。しかしながら、90°Cよりも低温において1～10時間の半減期を有する重合開始剤も使用され得る。

特に好ましい開始剤としては、1-t-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキセン、アゾービス-イソブチロニトリル（AIBN）、1-t-ブチルアゾシアノ

シクロヘキセン等の脂肪族アゾ化合物、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーエンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、*t*-アミルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のパーオキサイドやハイドロパーオキサイドが使用され得る。

ラジカル重合開始剤の配合量は全単量体の0.05~1.0重量%とすることが好ましい。

重合反応において、溶剤は用いても、用いなくても良い。溶剤を用いる場合、上記各単量体を溶解させ、かつ、重合反応で得られるポリマーを溶解させる溶剤が好ましい。また、溶剤は高沸点のものが好ましい。例えば、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類、イソプロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、カルビトール等のジェチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル等のエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジグリコールメチルエーテル等のジグリコールアルキルエーテル類が使用され得る。

重合反応の温度は180~350°Cである。より好ましい重合反応の温度は270~320°Cである。180°C未満で重合反応を行うと、末端にエチレン性不飽和結合を持たない重合体が多く生成するため、望ましいマクロモノマーの純度が低下する。

重合反応は60分以内に実質的に完了する。

以上のようにして製造したマクロモノマーを塩基で中和することにより、本発明に於いて使用する末端にエチレン性不飽和結合を有する中和マクロモノマーが得られる。

マクロモノマーの中和に使用される塩基としては、アンモニア、沸点が140°C以下の低沸点アミン化合物等が好ましい。低沸点アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、

N-メチルモルホリン、t-ブタノールアミン、モルホリン、ジメチルエタノールアミンが使用され得る。低沸点アミンにより中和された中和マクロモノマーを使用して製造した本発明の水性樹脂分散体を、コーティング剤として使用すると、塗布後に低沸点アミンが容易に蒸発し、耐水性に優れるコーティング膜が得られる。

塩基によるマクロモノマーの中和は、部分中和であっても、完全中和であっても良い。好ましい中和率は、50～100%である。

中和マクロモノマーは、分子鎖に親水性のカルボキシル単量体単位と、親油性の疎水性単量体単位とを有する。このため、中和マクロモノマーは乳化剤として機能する。また、中和マクロモノマーは、末端にエチレン性不飽和結合を持つことから、各種の単量体と共に重合され得る。

水性樹脂分散体の製造

本発明の水性樹脂分散体は、中和マクロモノマーを乳化剤として使用して水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合することにより製造される。

ビニル単量体としては、一般的に乳化重合に供されるビニル単量体が使用され得る。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル等の炭素数が1～22のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル、炭素数が1～12のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、ステレン、アルキルステレン、(メタ)アクリル酸グリシジル、N-アルコキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドが使用され得る。

マクロモノマーの使用量はビニル単量体を安定に乳化することができる量に設定される。また、マクロモノマーの使用量は水性樹脂分散体の用途に応じて適宜設定される。

一般的には、ビニル単量体100重量部当り、0.5～80重量部のマクロモノマーが使用される。マクロモノマーの使用量がこの範囲よりも少ない場合には、水性樹脂分散体が安定して乳化状態に維持されない。例えば、その水性樹脂分散体に溶剤を添加すると乳化状態が解除される。また、マクロモノマーの使用量がこの範囲よりも多い場合には、安定な重合が困難になり、また、水性樹脂分散体を用いた製品の耐水性は低い。

好ましいマクロモノマーの使用量は、ビニル単量体100重量部当り、0.5～40重量部であり、より好ましくは5～30重量部である。この場合、水性樹脂分散体は極めて安定に乳化され、例えば、水性樹脂分散体と等容量の有機溶剤が添加されたときでも、樹脂分は凝集しない。

当業者に公知の第2の乳化剤を上記のマクロモノマーと併用してもよい。この場合、第2の乳化剤の使用量は本発明の目的に支障のない範囲に限定される。具体的には、第2の乳化剤の使用量はマクロモノマーの10重量%以下であることが好ましい。第2の乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホ琥珀酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤等が使用され得る。

公知のラジカル重合開始剤が乳化重合反応に使用される。重合開始剤は水溶性重合開始剤、及び油溶性重合開始剤の何れも使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系化合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、これらの過酸化物と亜硫酸塩等の還元剤とからなるレドックス系重合開始剤等が使用され得る。

重合開始剤の使用量は、マクロモノマーとビニル単量体との合計重量に対し、

0. 0 1 ~ 5 重量%とすることが好ましく、特に 0. 1 ~ 3 重量%が好ましい。

重合反応の温度は 2 0 ~ 9 5 °C が好ましく、特に 4 0 ~ 9 0 °C が好ましい。重合時間は 1 ~ 1 0 時間が好ましい。

水性樹脂分散体の用途は、例えば、塗料、コーティング剤、接着剤である。また、水性樹脂分散体に他の材料を混合して、その混合物を他の用途に使用することもできる。

上記した従来技術は問題点を有するため、従来の水性樹脂分散体は塗料、コーティング材、接着剤などの用途における使用に制限を受ける。その理由は以下のように推定される。例えば、第 2 の従来技術のマクロモノマーは、該マクロモノマーを構成する単量体単位が実質的にメタクリロイル基を含むため、連鎖移動剤として作用するのであろう。また、第 4 の従来技術におけるオリゴマーの乳化力の低さは、該オリゴマーが実質的に疎水性単量体単位を有していないためであろう。

以下、実施例及び比較例を参照して本発明を更に具体的に説明する。尚、以下において、使用量（部及び%）は重量基準である。

実施例

[1] マクロモノマーの製造

(1-1) マクロモノマー BAM 6 の製造

電熱式ヒーターを備えた容量 3 0 0 m l の加圧式攪拌槽型反応器を、3-エトキシープロピオン酸エチルで満たした。反応器内温度は 2 6 5 °C に設定した。反応器圧力は圧力調節器を使用して 3-エトキシープロピオン酸エチルの蒸気圧以上に設定した。ブチルアクリレート (BA) 8 0 部、アクリル酸 (AA) 2 0 部、及びジ- t -ブチルパーオキサイド 0. 0 8 部を秤量し、単量体混合液を調製し、それを原料タンクに貯蔵した。反応器内の圧力を一定に保ちながら、単量体混合液を原料タンクから反応器に連続的に供給した。このとき、単量体混合液の反応器内での滞留時間が 1 2 分となるように供給速度を設定した。単量体混合液

の供給量に相当する反応液を反応器の出口から連続的に抜き出した。単量体混合液の連続供給中、反応器内温度を288～300°Cに維持した。供給開始から90分後、反応器の出口から反応液の採取を開始した。薄膜蒸発器を用いて反応液中の未反応モノマーを除去し、マクロモノマーBAM6を得た。テトラヒドロフラン溶媒を用いたゲル浸透クロマトグラフ(GPC)によりBAM6の平均分子量を測定した。ポリスチレン換算で、BAM6の数平均分子量(M_n)は1490であり、重量平均分子量(M_w)は3020であった。また¹H-NMRを使用して、末端に二重結合を有するBAM6の割合(末端二重結合の割合)を測定した。全マクロモノマー分子中80%に二重結合が導入されていることが分かった。そして、BAM6の酸価は2.3 meq/gであった。

(1-2) BAM6のアンモニア中和物(BAM6-N)の製造

フラスコにBAM6と水とを収容した。アンモニア水でBAM6を完全に中和し、単黄色の透明のBAM6-Nの水溶液を得た。固体分濃度を約40%に合わせた。中和工程では、BAM6の量と酸価から計算される酸分と等モルのアンモニアを含むアンモニア水をフラスコに加えた。

(2-1) マクロモノマーBAM7の製造

(1-1) の原料をBA65部、AA35部、及びジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.08部に変更した。それ以外は(1-1)と同様の手順でマクロモノマーを製造した。得られたマクロモノマーBAM7の数平均分子量 M_n は1560、重量平均分子量 M_w は6010、末端二重結合導入率は84%、酸価は4.1 meq/gであった。

(2-2) BAM7のアンモニア中和物(BAM7-N)の製造

BAM7を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、BAM7-N水溶液を調製した。

(3-1) マクロモノマーBAM8の製造

(1-1) の原料をBAを88部、AAを12部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドを0.08部に変更した。それ以外は(1-1)と同様の手順でマクロモノマーを製造した。得られたマクロモノマーBAM8の数平均分子量Mnは1410、重量平均分子量Mwは2990、末端二重結合導入率は98%、酸価は1.6 meq/gであった。

(3-2) BAM8のアンモニア中和物(BAM8-N)の製造

BAM8を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、BAM8-N水溶液を調製した。

(4-1) マクロモノマーEAM1の製造

(1-1) の原料を、エチルアクリレート(EA)80部、AA20部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.08部に変更した。それ以外は(1-1)と同様の手順でマクロモノマーを製造した。得られたマクロモノマーEAM1の数平均分子量Mnは1310、重量平均分子量Mwは4600、末端二重結合導入率は83%、酸価は2.6 meq/gであった。

(4-2) EAM1のアンモニア中和物(EAM1-N)の製造

EAM1を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、EAM1-N水溶液を調製した。

(5-1) マクロモノマーCHAM5の製造

(1-1) の原料を、シクロヘキシリアクリレート(CHA)80部、AA20部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.03部に変更した。それ以外は(1-1)と同様の手順でマクロモノマーを製造した。得られたマクロモノマーCHAM5の数平均分子量Mnは1440、重量平均分子量Mwは2690、末端二重

結合導入率は60%であった。酸価は3.7 meq/gであった。

(5-2) CHAM5のアンモニア中和物(CHAM5-N)の製造

CHAM5を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、CHAM5-N水溶液を調製した。

比較例

(6-1) マクロモノマーAAM1の製造

3-エトキシプロピオン酸エチルの代わりに水で反応器を満たした。また、(1-1)の原料を、AA30部、過酸化水素0.1部、及び水70部に変更した。それ以外は(1-1)と同様である。得られたマクロモノマーAAM1は、M_nが1330、M_wが2480、末端二重結合導入率は72%、酸価は12.5meq/gであった。原料中の単量体の種類から分かるように、マクロモノマーAAM1は疎水性基を備えない。

(6-2) AAM1のアンモニア中和物(AAM1-N)の製造

AAM1を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、AAM1-N水溶液を調製した。

(7-1) 非反応性オリゴマーBAO4の製造

攪拌機、冷却管及び温度計を備えたフラスコ中で、メチルエチルケトン134部と、メルカプトエタノール0.8部とを混合した。このフラスコに窒素ガスを吹き込みながら、フラスコをウォーターバスにより78℃に加熱した。温度を78℃に保ち、開始剤AIBN1.6部を加えた。次に、BA79.4部、AA16.6部、及び開始剤AIBN1.6部からなる単量体混合液、及びメチルエチルケトン10部とメルカプトエタノール3.2部からなる連鎖移動剤溶液を3時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、AIBN0.8部を加え、8

0°Cで4時間放置した。反応溶液を減圧してM E Kを除去した。そして、薄膜蒸発器を用いて残留する未反応モノマー等の揮発分を除去した。その結果、非反応性オリゴマーBAO 4が得られた。BAO 4のM_nは1530、M_wは3330、末端二重結合導入率は0%、酸価は2.1 meq/gであった。末端二重結合導入率から分かるように、BAO 4はその末端に反応性の不飽和結合を備えない。

(7-2) BAO 4のアンモニア中和物(BAO 4-N)の製造

BAO 4を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、BAO 4-N水溶液を調製した。

(8-1) 非反応性オリゴマーBAO 5の製造

反応器に仕込むメルカプトエタノールの量を1.2部に変更し、滴下するメルカプトエタノールの量を4.8部に変更した以外は、(7-1)と同様にしてBAO 5を製造した。BAO 5のM_nは1300、M_wは2290、末端二重結合導入率は0%、酸価は2.2 meq/gであった。末端二重結合導入率から分かるように、BAO 5はその末端に反応性の不飽和結合を備えない。

(8-2) BAO 5のアンモニア中和物(BAO 5-N)の製造

BAO 5を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、BAO 5-N水溶液を調製した。

(9-1) 非反応性オリゴマーBAO 8の製造

反応器中のモノマーをBA 65部、AA 35部に変更し、メルカプトエタノールに換えてチオグリコール酸オクチルを使用し、反応器に仕込むチオグリコール酸オクチルの量を2.0部とし、滴下するチオグリコール酸オクチルの量を5.0部に変更した以外は、(7-1)と同様の手順でBAO 8を製造した。得られたBAO 8のM_nは2500、M_wは5060、末端二重結合導入率は0%、酸

価は4.3 m e q / g であった。末端二重結合導入率から分かるように、BAO 8はその末端に反応性の不飽和結合を備えない。

(9-2) BAO 8のアンモニア中和物 (BAO 8-N) の製造

BAO 8を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、BAO 8-N水溶液を調製した。

(10-1) 非反応性オリゴマーCHAO 1の製造

反応器中のモノマーをCHA 77部、AA 23部に変更した以外は、(7-1)と同様の手順でCHAO 1を製造した。得られたCHAO 1のMnは2070、Mwは3540、末端二重結合導入率は0%、酸価は3.19 m e q / g であった。末端二重結合導入率から分かるように、CHAO 1はその末端に反応性の不飽和結合を備えない。この点においてのみ、CHAO 1はCHAM 5と異なる。

(10-2) CHAO 1のアンモニア中和物 (CHAO 1-N) の製造

CHAO 1を(1-2)と同様の方法によりアンモニアで中和し、CHAO 1-N水溶液を調製した。

[2] 水性樹脂分散体の製造

実施例 1

乳化剤としてBAM 6-Nを使用した。BAM 6分として1.25 g となる量のBAM 6-N水溶液、スチレン200 g、及び水を秤量し、フラスコに入れた。フラスコをウォーターバスで加熱しながら、原料を攪拌し混合した。水はBAM 6水溶液中の水分とあわせて1 Lとなるように秤量した。従って、BAM 6の濃度は水1リットルあたり1.25 g すなわち 1.25g/l-water である。混合液の温度が50°Cで安定した後、過硫酸カリウム1.25 gを添加した。混合液の

温度を $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に調整しながら、4時間重合反応を行った。重合反応は円滑に進行した。凝集物のない、均一な水性樹脂分散体が得られた。

実施例 2

乳化剤としてBAM7-Nを使用した。BAM6-N水溶液の代わりに、BAM7分として1.25gとなる量のBAM7-N水溶液を使用した。それ以外は実施例1と同様である。凝集物のない、均一な水性樹脂分散体が得られた。

実施例 3

乳化剤としてBAM8-Nを使用した。BAM6-N水溶液の代わりに、BAM8分として1.25gとなる量のBAM8-N水溶液を使用した。それ以外は実施例1と同様である。凝集物のない、均一な水性樹脂分散体が得られた。

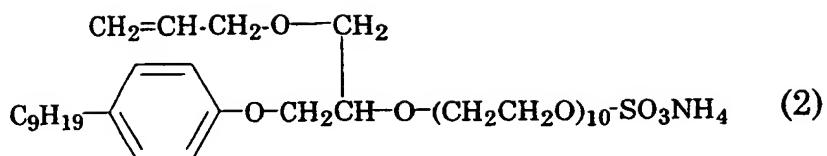
比較例 1

乳化剤としてBAO5-Nを使用した。BAM6-N水溶液の代わりに、BAO5分として1.25gとなる量のBAO5-N水溶液を使用した。それ以外は実施例1と同様である。重合反応中に凝集物が発生し、重合反応は途中までしか進行しなかった。

比較例 2

乳化剤として旭電化工業(株)製の商品名「アデカリアソープSE-10N」を使用した。1.25gのアデカリアソープSE-10Nを使用して、スチレン200gを1Lの水に乳化させた。重合開始剤として、過硫酸カリウム1.25gを添加し、 50°C で4時間にわたって重合反応を行った。凝集物の混じった水性樹脂分散体が得られた。

アデカリアソープSE-10Nは化学式(2)で示される化合物である。



比較例2の水性樹脂分散体において凝集物が発生した理由は、乳化剤の使用量が過小であったためと推察される。すなわち、旭電化工業（株）の製品カタログによれば、乳化重合におけるアデカリアソープSE-10Nの適切な使用量は単量体100g当り2.5~10gである。このことから、本発明の実施例1~3の水性樹脂分散体は、従来よりも少量の乳化剤の使用で安定に乳化重合されていることがわかった。

[3] 溶剤安定性試験

溶剤安定性試験用のサンプルとして、前記実施例1~3及び比較例1~2と比べて、多量の乳化剤を使用して得られた水性樹脂分散体を調製した。

実施例4~12

各種の濃度の中和マクロモノマーBAM6-Nを使用してビニル単量体を乳化重合させた。中和マクロモノマーBAM6-Nの濃度はBAM6分として水1L当たりそれぞれ10g、40g、80gに設定した。ビニル単量体として、ステレン（St）、メチルメタクリレート（MMA）、ブチルアクリレート（BA）を使用した。

所定量のBAM6-Nを用いて各ビニル単量体200gを水1Lに乳化した。これに重合開始剤として過硫酸カリウム1.25gを添加後、50℃で4時間重合させ、水性樹脂分散体を得た。

水性樹脂分散体を試験管に入れ、水性樹脂分散体と同容積のイソプロピルアルコール（IPA）、又はブチロセロソルブ（Bce）を加えた。水性樹脂分散体の乳化状態を観察し、その結果を表1にまとめた。凝集が生じなかったとき、その結果を○印で示した。凝集が生じたとき、その結果を×印で示した。

比較例 3～1 1

中和マクロモノマー BAM 6-N の代わりに非反応性乳化剤 BAO 5-N を使用して、同様にビニル単量体を乳化重合させた。比較例 3～1 1 の観察結果を表 2 に示した。

表 1

Ex.No.	ビニル単量体	BAM6(g/l-water)	IPA	Bce
4	St	10	○	○
5		40	○	○
6		80	○	○
7	MAA	10	○	○
8		40	○	○
9		80	○	○
10	BA	10	○	○
11		40	○	○
12		80	○	○

表 2

Comp. Ex.No.	ビニル単量体	BAO5(g/l-water)	IPA	Bce
3	St	10	×	×
4		40	×	×
5		80	×	×
6	MAA	10	×	×
7		40	×	×
8		80	×	×
9	BA	10	×	×
10		40	×	×
11		80	×	×

実施例 4～1 2 の水性樹脂分散体では、溶剤を添加した後に、さらに攪拌しても安定した乳化状態が維持された。そして、1 月経過後にも水性樹脂分散体は安定した乳化状態に維持された。

他方、比較例 3～1 1 の水性樹脂分散体では、溶剤の添加直後に凝集が発生した。また、溶剤の添加量を 1/3 に減少させても、同様に凝集が起きた。

実施例 1 3

EAM1-NをEAM1分として40g用いて、スチレン200gを水1Lに乳化した。重合開始剤として過硫酸カリウム1.25gを添加した。重合温度50°Cで、5時間重合を行い、水性樹脂分散体を得た。この水性樹脂分散体に、水性樹脂分散体と同容量のイソプロピルアルコール、又はブチルセロソルブをそれぞれ添加した。水性樹脂分散体の乳化状態に変化は認められなかった。

比較例 1 2

反応性乳化剤として、旭電化工業（株）製の商品名「アデカリアソープSE-10N」を40g使用して、メチルメタクリレート200gを水1リットルに乳化した。これに重合開始剤として過硫酸カリウム1.25gを添加し、50°Cで4時間重合反応を行い、水性樹脂分散体を得た。水性樹脂分散体を試験管に入れ、水性樹脂分散体と同容積のイソプロピルアルコールを加えた。イソプロピルアルコールの添加直後には、水性樹脂分散体は乳化状態に維持された。しかし、時間の経過とともに、水性樹脂分散体の粘度は増加し、3日後にはゲル状の物質に変化した。

比較例 1 3

BAM6-Nのかわりに(6-2)のAAM1-Nを使用した。その他は実施例1と同様に操作した。比較例13のマクロモノマーの濃度は実施例1~3の濃度と同一であるにも関わらず、比較例13では、重合反応の進行は極めて遅く、かつ多量の凝集物が生成した。この理由としてAAM1-Nの共重合単位に疎水性单量体が含まれていないことが考えられる。すなわち、疎水性单量体のないAAM1-Nは水中でモノマーを分散して可溶化する能力に不足し、また、ポリマー粒子に対する吸着力も不十分であるのではないかと考えられる。

これに対し、各実施例のマクロモノマーは疎水性单量体を共重合単位に含んでいるため、乳化剤として優れた性能を発揮できる。

実施例 1 4

57 g のスチレンと 13 g の BA とを混合してモノマー溶液を調製した。このモノマー溶液を BAM 7 分として 30 g に相当する BAM 7-N で乳化し、モノマーエマルションを調製した。BAM 7-N に由来する水も含めて全量が 233 g の水を収容した反応釜を 80°C に維持し、モノマーエマルションの 5% を反応釜に加えた。0.70 g の APS (ペルオキソ二硫酸アンモニウム) を反応釜に加えた。そして、残りのモノマーエマルションを 2 時間かけて反応釜に加えた。添加後、反応溶液を 80°C で 1 時間半放置した。そして、反応溶液を徐々に冷却した。反応溶液の温度が 70°C に達したときに、0.05 g の PBH (t-ブチルハイドロパーオキサイド) を添加し、その 5 分後に、藤沢薬品工業 (株) 製の商品名「エルビット N」(イソアスコルビン酸ナトリウム) 0.10 g を添加した。30°C まで冷却し、樹脂分散体を製造した。PBH / エルビット N はレドックス開始剤として作用する。

比較例 1 4

BAM 7-N の代わりに BAO 8-N を使用した。それ以外は実施例 1 4 と同様にして樹脂分散体を製造した。

実施例 1 5

54 g のスチレンと 51 g の BA とを混合してモノマー溶液を調製した。CHAM 5 分として 45 g に相当する CHAM 5-N と、CHAM 5-N に由来する水を含む 352 g の水を収容した反応釜を 80°C に維持した。モノマー溶液の 5% を反応釜に加えた。1.05 g の APS を反応釜に加えた。そして、残りのモノマー溶液を 2 時間かけて反応釜に加えた。添加後、反応溶液を 80°C で 1 時間半放置した。そして、反応溶液を徐々に冷却した。反応溶液の温度が 70°C に達したときに、0.075 g の PBH を添加し、その 5 分後に、0.15 g のエルビット N を添加した。30°C まで冷却し、樹脂分散体を製造した。

比較例 15

モノマー溶液を 33 g のスチレンと 73 g の BA との混合溶液に変更し、CHAM5-N の代わりに CHAO1-N を使用した。それ以外は実施例 15 と同様にして樹脂分散体を製造した。

実施例 14、15 及び比較例 14、15 の樹脂分散体について、グリット（不溶解粒子）、及び不揮発成分（NV）を測定した。また、樹脂分散体に同容積の IPA を混合したときの状態を観察した（IPA 試験）。乳化状態が安定に維持された場合に、結果を○印で示し、凝集が生じた場合に結果を×印で示した。各項目の結果を表 3 に示す。

表 3

No.	NV(%)	grit	IPA test
Ex.14	30	痕跡量	○
Ex.15	30	痕跡量	○
Comp.Ex.14	30	痕跡量	×
Comp.Ex.15	30	多量に沈殿	×

実施例 16

BAM6-N の使用量を 20 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして乳化重合を行った。重合反応中、反応液を適当な時間間隔でサンプリングし、スチレン及び BAM6-N の反応率を測定した。反応率の測定は次のように行った。まず、2 つのサンプルを精秤した。第 1 のサンプルにハイドロキノン水溶液を加えて重合反応を完全に停止させた。減圧して未反応スチレン及び水を除去し乾燥させた。乾燥重量を測定し、スチレンの反応率を計算した。一方、第 2 のサンプルに規定量のテトラヒドロフラン（THF）を加えて十分に生成ポリマーを溶解させて、反応液濃度既知の THF 溶液を調製した。一部架橋したと思われる THF に不溶の成分も観察された。この溶液を 0.45 μm のカートリッジフィルターでろ過し、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）により BAM6-N の濃度を測定した。

BAM6-Nの濃度は屈折率検出器のチャートのピーク高さに基づいて算出した。BAM6-N濃度の検量線を用いて、ピーク高さから未反応のBAM6-N濃度(A)を求めた。また、原料の使用量からTHF溶液中の総BAM6-N濃度(B)を計算した。式1-(A/B)に従って、BAM6-Nの反応率を計算した。結果を図1に示す。なお、GPC測定は以下の条件で行った。

- ・展開溶媒: THF、流速1mL/min
- ・カラム: Shodex KF807/KF80M/KF802 (35°C)
- ・サンプル注入量: 100 μl

比較例16

BAM6-Nの代わりに、BAO4-Nを使用した以外は実施例16と同様に行なった。THF溶液に不溶分は観察されなかった。スチレン及びBAO4-Nの反応率を図2に示した。

BAM6-Nはほとんど単独では重合しない、すなわち、ホモポリマを形成しない。そのため、図1は、BAM6-Nとスチレンとの共重合反応が進行したことを見ている。他方、図2は、BAO4-Nがスチレンと共重合しないということを見ている。実施例16と比較例16から、実施例16のマクロモノマーを使用して製造した水性樹脂分散体は、マクロモノマーが乳化作用を有し、分散粒子に結合するために、溶剤を混和した時に安定した分散状態に維持されると推定される。

実施例16の水性樹脂分散体は分散安定性が良好であり、また、その一部に架橋構造を有している。そのため、この水性樹脂分散体を塗料、コーティング材、接着剤などの用途に使用したときに、製品の耐水性、耐久性は向上する。

本発明では、180~350°Cの反応温度でラジカル重合させて得られるエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの中和物を用いてビニル単量体を乳化

重合して、水性樹脂分散体を製造する。本発明の製造方法は水性樹脂分散体を重合安定性よく製造することができる。その水性樹脂分散体は安定に乳化状態に維持される。特に、水性樹脂分散体に溶剤を添加した時でさえ、水性樹脂分散体の乳化状態は安定に維持され、樹脂の凝集は生じない。

請求の範囲

1. 水性樹脂分散体の製造方法であって、

カルボキシル基を有する第1の単量体と疎水性基を有する第2の単量体とを含む単量体混合物を準備する工程と、前記単量体混合物は前記第1の単量体を10～75モル%の割合で含むことと、

前記単量体混合物を180～350℃の温度範囲でラジカル重合させ、マクロモノマーを生成する工程と、

前記マクロモノマーを中和する工程と、中和されたマクロモノマーは、少なくとも一つの末端にエチレン性不飽和結合を有することと、

前記中和されたマクロモノマーを乳化剤として使用し、水性溶媒中でビニル単量体を乳化重合する工程と
を備える方法。

2. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、前記中和されたマクロモノマーの水溶液を調製する工程と、前記中和されたマクロモノマーの水溶液にビニル単量体を連続的又は間欠的に添加する工程とを含む。

3. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、水を収容した反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を含有する分散液を連続的又は間欠的に添加する工程とを含む。

4. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、反応容器に、前記中和されたマクロモノマー、ビニル単量体及び水を仕込むことにより乳化重合反応を開始する工程を含む。

5. 請求項1の方法において、前記乳化重合工程は、

前記中和されたマクロモノマーの水溶液を調製する工程と、

前記中和されたマクロモノマーの水溶液の一部及び水を反応容器に収容する工程と、

前記中和されたマクロモノマーの水溶液の残り及びビニル単量体を前記反応容器に連続的又は間欠的に添加する工程とを含む。

6. 前記中和工程では、アンモニア及び沸点が140°C以下の低沸点アミン化合物からなる群から選択される塩基が使用される請求項1～5のいずれか1つに記載の製造方法。

7. 前記中和されたマクロモノマーの数平均分子量は500～5000である請求項1～5のいずれか1つに記載の製造方法。

8. 前記乳化重合工程において、前記中和されたマクロモノマーの使用量は前記ビニル単量体100重量部当り0.5～80重量部である請求項1～5のいずれか1つに記載の製造方法。

9. 前記第1の単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリロキシプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、及びマレイン酸無水物からなる群から選択される少なくとも1つの化合物である請求項1～5のいずれか1つに記載の製造方法。

10. 前記第2の単量体は、20°Cにおける水への溶解度が2重量%以下の単量体からなる群から選択される少なくとも1つの化合物である請求項1～5のいずれか1つに記載の製造方法。

11. 前記マクロモノマーは少なくとも2つの末端にエチレン性不飽和結合を有

するものを含む請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の製造方法。

1/1

Fig.1

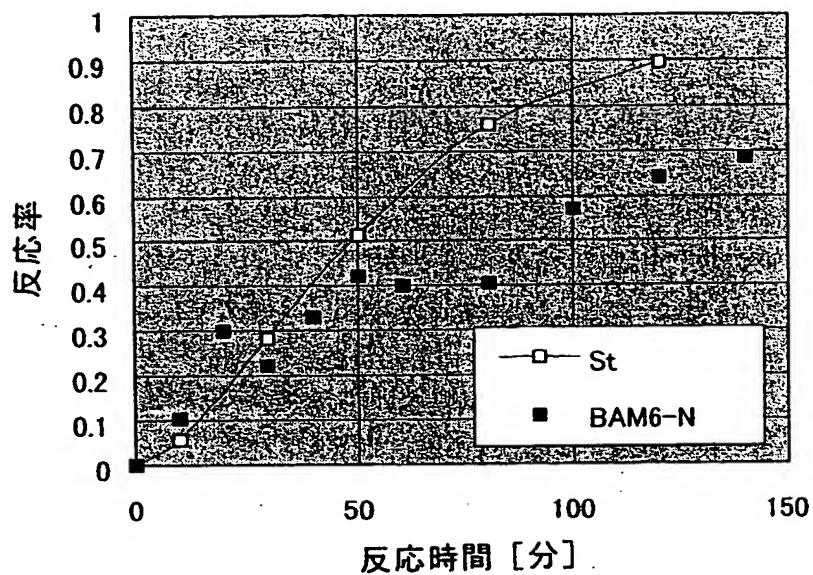
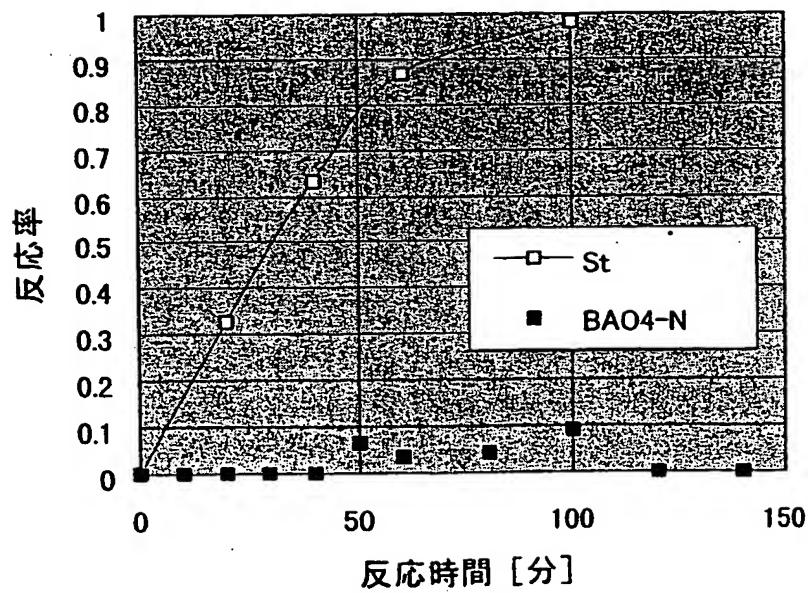


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F 2/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F2/22-2/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-3144, A (TOAGOSEI CO., LTD.), 07 January, 1997 (07.01.97), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1-11
X	JP, 6-172466, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 21 June, 1994 (21.06.94), Par. No. [0017] (Family: none)	11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2000 (26.09.00)Date of mailing of the international search report
03 October, 2000 (03.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' C08F 2/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C08F 2/22-2/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-3144, A (東亜合成株式会社) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97), 特許請求の範囲, 【0013】,(ファミリーなし)	1-11
X	JP, 6-172466, A (大日本インキ化学工業株式会社) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 【0017】,(ファミリーなし)	11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

油科 壮一

4 J 9363



電話番号 03-3581-1101 内線 3456